ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 27 SEPTEMBRE 1943.

PRÉSIDENCE DE M. GABRIEL BERTRAND.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **Maurice Caullery** fait hommage à l'Académie d'un opuscule qu'il vient de publier : *Génétique et Hérédité.*

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Tables annuelles de constantes et données numériques de Chimie, de Physique, de Biologie et de Technologie.* 39. *Spectres d'absorption des liquides, solutions et solides,* par Michel Magat et N. Maier.

2° Renaud Paulian. *Les Coléoptères. Formes, mœurs, rôle.* Préface de M. René Jeannel (présenté par M. Louis Fage).

AÉRODYNAMIQUE. — *La mesure des corrélations en turbulence atmosphérique.* Note de M. **Roger Failletaz**, présentée par M. Charles Maurain.

MM. G. Dedebant et Ph. Wehrlé ont montré ([1]) que le champ aléatoire d'un fluide turbulent peut se décrire par :

a. La corrélation de Karman ou corrélation géométrique entre

$$\left.\begin{matrix} u, & v, & w & \text{au point P} \\ u_1, & v_1, & w_1 & \text{» \quad Q} \end{matrix}\right\} \text{à l'instant } t_1;$$

b. La corrélation d'Euler, liée à la notion d'étage de perturbation, entre

$$\left.\begin{matrix} u, & v, & w, & \text{à l'instant } t_1 \\ u_2, & v_2, & w_2 & \text{» \quad } t_2 \end{matrix}\right\} \text{au point P};$$

c. La corrélation cinématique, exprimée en fonction des deux précédentes et liée à la notion d'onde de corrélation entre

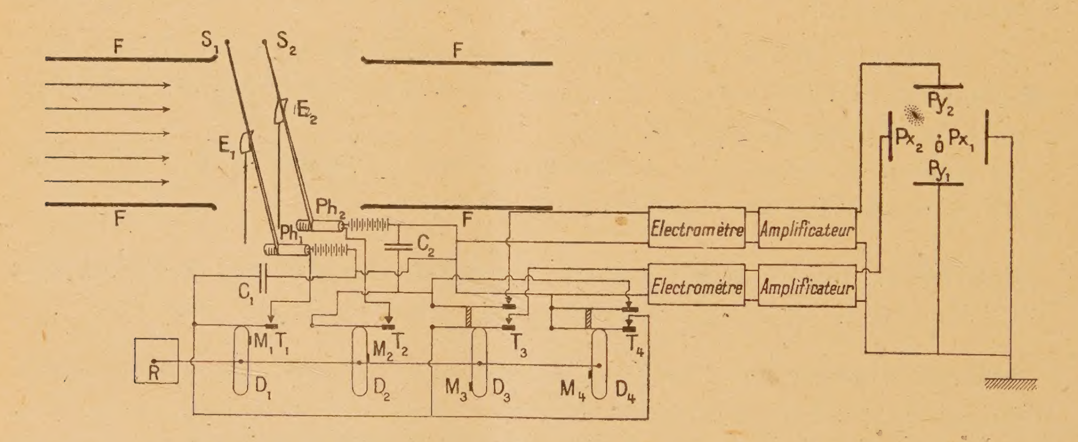
$$\begin{matrix} u, & v, & w & \text{à l'instant } t_1 \text{ au point P,} \\ u_3, & v_3, & w_3 & \text{» \quad } t_2 \quad \text{» \quad Q.} \end{matrix}$$

([1]) *Comptes rendus,* 208, 1939, p. 1069.

Je veux montrer que ces corrélations sont entièrement accessibles à la vérification expérimentale.

J'ai déjà indiqué ([2]) le principe d'un anémomètre à cellule photoélectrique de très faible inertie. C'est cet anémomètre qui, moyennant certaines adjonctions, permet la mesure complète des corrélations.

a. Corrélation de Karman. — Dans la chambre d'expérience de la soufflerie F, on place en P et en Q les écrans flexibles E_1, E_2 qui obturent, en fonction des fluctuations de vitesses, les faisceaux des sources S_1 et S_2. Sans passer par les condensateurs et les contacteurs, les cellules photoélectriques P_{h_1} et P_{h_2} sont reliées directement, ou après amplification, aux plaques déflectrices d'un oscillographe cathodique. Les cellules agissent simultanément, l'une sur les plaques de déflexion horizontale, l'autre sur les plaques de déflexion verticale. En photographiant les déplacements du spot de l'oscillographe avec un temps de pose convenable, 2 à 3 minutes par exemple, si la pseudo-période de la turbulence est de l'ordre de 1/20 ou 1/50 seconde, on obtient une image statistique qui, après dépouillement au microphotomètre, donne tous les moments de la loi des deux variables conjuguées.



b. Corrélation d'Euler. — On utilise une seule source lumineuse et un seul écran placé en P; le faisceau tombe simultanément sur les deux cellules qui sont juxtaposées. Les cellules sont branchées sur les condensateurs C_1 et C_2 par l'intermédiaire des contacteurs T_1 et T_2; ces contacteurs sont commandés par les cames M_1 et M_2 placées sur les disques D_1 et D_2. La longueur des cames est réglable, de même que leur position respective sur les disques qui sont entraînés à vitesse constante par le moteur R; on peut ainsi charger les condensateurs C_1 et C_2 pour une durée variable et à des intervalles de temps variables. La durée de la charge des condensateurs est choisie de l'ordre de grandeur de la valeur moyenne de la pseudo-période de la turbulence. Les

---

([2]) *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 358.

condensateurs sont placés dans le vide. Soient t_1 le moment de la charge de C_1 et t_2 le moment de la charge de C_2. La charge de C_1 est donc proportionnelle à la vitesse au temps t_1 et au point P; la charge de C_2 est proportionnelle à la vitesse au temps t_2 et au point P.

Quelques instants après t_2, au temps t_3, le contacteur double T_3, actionné par la came M_3 placée sur le disque D_3, branche *simultanément* les condensateurs C_1 et C_2 chacun sur un électromètre à lampe suivi d'un amplificateur. Ces amplificateurs commandent l'un la déflexion horizontale, l'autre la déflexion verticale du spot de l'oscillographe.

Enfin, quelques instants après t_3, au temps t_4, le contacteur T_4, actionné par la came M_4 placée sur le disque D_4, provoque la décharge des condensateurs C_1 et C_2. Le cycle des opérations précédemment décrites peut alors recommencer et se répéter un nombre de fois aussi grand qu'on le veut.

En l'absence de tensions appliquées aux plaques de déflexion, le spot de l'oscillographe est au centre de l'écran, mais il est masqué de façon que le film ou la plaque photographique ne soient pas impressionnés.

Au moment du fonctionnement du contacteur T_3, il y a donc conjugaison des vitesses enregistrées aux temps t_1 et t_2 et *conservées* sous forme de charge des condensateurs jusqu'au temps t_3; s'il y a corrélation maximum des vitesses, le spot de l'oscillographe viendra se placer le long de la bissectrice de l'angle $P_{x_2}OP_{y_2}$; pour des corrélations décroissantes, il viendra se placer de part et d'autre de cette bissectrice, à des distances croissantes. On obtient finalement un nuage de points, une *image statistique*, dépouillable au microphotomètre, dont la forme peut être rectiligne, elliptique ou circulaire, suivant le degré de corrélation des vitesses.

c. *Corrélation cinématique*. — La méthode utilisée est exactement la même que pour la mesure de la corrélation d'Euler, avec cette seule différence que les écrans flexibles sont placés l'un au point P, l'autre au point Q, et que l'on utilise deux sources lumineuses S_1 S_2 indépendantes.

THÉORIE DE L'ÉLASTICITÉ. — *Détermination de la fibre moyenne déformée d'une poutre*. Note de M. **Charles Platrier**, présentée par M. Albert Caquot.

1° Soient un prisme classique de Saint-Venant d'axe (Gz), la section droite ayant la surface (S) et présentant deux axes de symétrie orthogonaux (Gx, Gy); soient (X, Y, Z) et (L, M, N) les composantes de la résultante et du moment résultant par rapport à (G) des efforts exercés sur (S). Dans ce milieu une fibre d'origine (G) tangente à (Gz) a une courbure $(1/\rho_0)$ et une torsion $(1/\theta_0)$ en (G) avant déformation, $(1/\rho)$ et $(1/\theta)$ après déformation. Si (A) et (B) sont les moments centraux d'inertie de (S) par rapport à (Gx) et (Gy), si (ψ) est une fonction régulière harmonique de (x) et (y) dans (S) et telle que sa dérivée normale sur le pourtour de (S) soit $(\alpha y - \beta x)$ [$(\alpha, \beta, 0)$ étant les

cosinus directeurs de la normale extérieure audit pourtour], si enfin (E, G, σ) désignent les modules d'élasticité longitudinal et transversal et le coefficient de Poisson

$$
(1)\quad \left\{
\begin{aligned}
&\frac{1}{\rho}-\frac{1}{\rho_0}=\frac{M}{EB}\cos\varphi-\frac{L}{EA}\sin\varphi-\frac{Z}{ES}\,\frac{2+\sigma}{\rho_0},\\
&\frac{1}{\theta}-\frac{1}{\theta_0}=\frac{-3N}{G\left[A+B+\int_S\left(x\frac{\partial\psi}{\partial y}-y\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)d\sigma\right]}+\rho_0\left[\frac{Y}{EA}\cos\varphi-\frac{X}{EB}\sin\varphi\right]\\
&\qquad+\frac{L}{EA}\left(\frac{d\rho_0}{ds_0}\cos\varphi+\frac{\rho_0}{\theta_0}\sin\varphi\right)+\frac{M}{EB}\left(\frac{d\rho_0}{ds_0}\sin\varphi-\frac{\rho_0}{\theta_0}\cos\varphi\right)-\frac{1}{\theta_0}\,\frac{Z}{ES},
\end{aligned}
\right.
$$

(φ) désignant l'angle avec (Ox) de la normale principale à la fibre considérée et (ds_0) l'élément d'arc de la fibre non déformée.

2° Si l'on considère une partie quelconque, de profils, variables ou non, à double symétrie [l'une orthogonale à l'autre (Gx) et (Gy)] et à dimensions linéaires petites par rapport à la longueur de la poutre; si l'on admet enfin l'hypothèse de Saint-Venant [savoir que l'on peut regarder comme équivalents tous les modes de répartition des tensions sur les profils pourvu que la résultante et le moment résultant par rapport à (G) soient les mêmes], on peut conclure que les formules (1) sont applicables en tout point de la fibre moyenne de la poutre étudiée. Dès lors le problème de la recherche de cette fibre déformée est un problème classique résolu par la recherche d'une solution particulière d'une équation de Riccati et par des quadratures.

3° Les formules (1) sont différentes de celles qu'on adopte généralement en résistance des matériaux quand on s'en tient dans cette technique à des hypothèses non conformes à la théorie de l'élasticité. Nous avons obtenu ces formules à partir des transformations finies ou non $[x_i=x_i(a_1, a_2, a_3)]$, en considérant deux vecteurs $[\overline{U}(U_1, U_2, U_3)]$, $[\overline{V}(V_1, V_2, V_3)]$, en désignant par (γ_{ijk}) et (x_{ijkl}) les quantités

$$
\gamma_{ijk}=-\sum_{\sigma}\frac{\partial x_l}{\partial a_\sigma}\,\frac{\partial^2 a_\sigma}{\partial x_j\partial x_k},\qquad x_{ijkl}=-\sum_{\sigma,\tau}\left[\frac{\partial^2 x_l}{\partial a_\sigma\partial a_\tau}\,\frac{\partial a_\tau}{\partial x_l}\,\frac{\partial^2 a_\sigma}{\partial x_j\partial x_k}+\frac{\partial x_i}{\partial x_\sigma}\,\frac{\partial^3 a_\sigma}{\partial x_j\partial x_k\partial x_l}\right],
$$

en formant les vecteurs $[\overline{\Gamma^0}(\overline{V}), \overline{K^0}(\overline{U}, \overline{V}), \overline{\gamma}(\overline{U}, \overline{V}), \overline{x}(\overline{V})]$ de composantes respectives

$$
\Gamma_i^0=\sum_j\frac{\partial x_i}{\partial a_j}V_j,\qquad K_i^0=\sum_{jk}\frac{\partial^2 x_i}{\partial a_j\,\partial a_k}U_jV_k,\qquad \gamma_i=\sum_{jk}\gamma_{ijk}U_jV_k,\qquad x_i=\sum_{jkl}x_{ijkl}V_jV_kV_l,
$$

et les scalaires

$$
F^0(\overline{V})=\sum_{\sigma jk}\frac{\partial x_\sigma}{\partial a_j}\,\frac{\partial x_\sigma}{\partial a_k}V_jV_k,\qquad D(\overline{V})=\frac{1}{3}\sum_{jkl}(\gamma_{jkl}+\gamma_{klj}+\gamma_{ljk})V_jV_kV_l.
$$

Alors, pour une fibre déformée, si $(\overline{PT}, \overline{PN}, \overline{PB})$ sont respectivement des vecteurs unités portés par sa tangente, sa normale principale et sa binor-

male, $(1/\rho)$ sa courbure, $(1/\theta)$ sa torsion en un point (P) défini par l'arc (s) [les quantités affectées de l'indice zéro désignant les quantités correspondant de la fibre non déformée], on obtient

$$(1+e)^2 = \mathrm{F}^0(\overline{\mathrm{P}_0\mathrm{T}_0}), \qquad (1+e)\overline{\mathrm{PT}} = \overline{\Gamma}^0(\overline{\mathrm{P}_0\mathrm{T}_0}), \qquad \frac{de}{ds} = (1+e)\mathrm{D}(\overline{\mathrm{PT}}),$$

et les trois sommes de produits vectoriels qui prolongent les résultats déjà obtenus par M. Jules Le Roux

$$(2) \qquad \frac{\overline{\mathrm{PB}}}{\rho} = \overline{\mathrm{PT}} \wedge \bar{\gamma}(\overline{\mathrm{PT}}, \overline{\mathrm{PT}}) + \frac{1}{(1+e)^3}\frac{1}{\rho_0}[\overline{\Gamma}^0(\overline{\mathrm{P}_0\mathrm{T}_0}) \wedge \overline{\Gamma}^0(\overline{\mathrm{P}_0\mathrm{N}_0})],$$

$$(3) \qquad \frac{d}{ds}\frac{\overline{\mathrm{PB}}}{\rho} = \overline{\mathrm{PT}} \wedge \bar{x}(\overline{\mathrm{PT}}) + \left(\frac{\overline{\mathrm{PB}}}{\rho} \wedge \overline{\mathrm{PT}}\right) \wedge \bar{\gamma}(\overline{\mathrm{PT}}, \overline{\mathrm{PT}}) + 2\overline{\mathrm{PT}} \wedge \bar{\gamma}\left(\overline{\mathrm{PT}}, \frac{\overline{\mathrm{PN}}}{\rho}\right)$$
$$+ \frac{1}{(1+e)^4}\frac{1}{\rho_0}\{\overline{\mathrm{K}}^0(\overline{\mathrm{P}_0\mathrm{T}_0}, \overline{\mathrm{P}_0\mathrm{T}_0}) \wedge \overline{\Gamma}^0(\overline{\mathrm{P}_0\mathrm{N}_0}) + \Gamma^0(\mathrm{P}_0\mathrm{N}_0) \wedge \overline{\mathrm{K}}^0(\overline{\mathrm{P}_0\mathrm{T}_0}, \overline{\mathrm{P}_0\mathrm{N}_0})\}$$
$$- \frac{1}{(1+e)^4}\frac{1}{\rho_0}\frac{1}{\theta_0}\{\overline{\Gamma}^0(\overline{\mathrm{P}_0\mathrm{T}_0}) \wedge \overline{\Gamma}^0(\overline{\mathrm{P}_0\mathrm{B}_0})\}$$
$$- \frac{3\dfrac{de}{ds} + \dfrac{d\log\rho_0}{ds_0}}{(1+e)^4}\frac{1}{\rho_0}\{\overline{\Gamma}^0(\overline{\mathrm{P}_0\mathrm{T}_0}) \wedge \overline{\Gamma}^0(\overline{\mathrm{P}_0\mathrm{N}_0})\},$$

$$(4) \qquad \frac{\overline{\mathrm{PT}}}{\theta\rho^2} = \frac{d}{ds}\left(\frac{\overline{\mathrm{PB}}}{\rho}\right) \wedge \frac{\overline{\mathrm{PB}}}{\rho}.$$

Dans les hypothèses d'une transformation infiniment petite et d'un prisme de Saint-Venant, on en déduit les formules (1), bases de la présente Note.

THÉORIE DES VIBRATIONS. — *Sur la forme de l'équation générale aux fréquences propres des arbres vibrant en torsion.* Note de M. **Georges Lehr**, présentée par M. Émile-Georges Barrillon.

1. Considérons un système oscillant composé de N masses de moments d'inertie $m_1, m_2, \ldots, m_N$, portées par un arbre dont les tronçons ont les rigidités $c_1, c_2, \ldots, c_{N-1}$. On sait que, lorsqu'un tel système est soumis à des oscillations de torsion, il possède N — 1 fréquences propres qui correspondent à des modes d'oscillation différant les uns des autres par le nombre des points nodaux.

L'équation générale qui définit les carrés de ces fréquences propres est de la forme

$$(1) \qquad x^{N-1} - a_{N,1}x^{N-2} + a_{N,2}x^{N-3} - \ldots + (-1)^p a_{N,p}x^{N-p-1} + \ldots + (-1)^{N-1}a_{N,N-1} = 0.$$

Le calcul des coefficients de cette équation résulte du développement d'un déterminant d'ordre N, mais on obtient directement ces coefficients, sans passer par le travail complexe du développement, en faisant intervenir ce qu'on peut appeler *les fréquences propres individuelles* de chaque masse. On désigne sous ce nom la fréquence propre à laquelle oscillerait une masse du système si elle était isolée et placée au bout de l'un des tronçons d'arbre qui lui sont adjacents.

Une masse intermédiaire m_p a deux fréquences individuelles dont les carrés sont donnés par les relations

$$\psi_{p,p-1} = \frac{c_{p-1}}{m_p}, \qquad \psi_{p,p} = \frac{m_p}{c_p},$$

le premier indice étant celui de la masse, le second celui du tronçon ([1]). Les deux masses extrêmes n'ont qu'une seule fréquence individuelle.

On dit que deux fréquences individuelles sont *indépendantes* lorsqu'elles ne sont relatives ni à une même masse ni à un même tronçon d'arbre.

Ceci posé, la loi de formation des coefficients de l'équation (1) s'énonce comme il suit :

Le coefficient $a_{N,p}$ est la somme de tous les produits qu'il est possible de former avec p carrés de fréquences individuelles indépendantes.

Pour le démontrer, on établit la loi de récurrence qui lie l'expression du déterminant Δ_N, relatif à N masses, avec les déterminants correspondant à un nombre inférieur de masses. L'expression de ce déterminant étant mise ensuite sous la forme

$$\Delta_N = (-1)^N x (x^{N-1} - a_{N,1} x^{N-2} + a_{N,2} x^{N-3} - \ldots),$$

on déduit de la relation qui lie les déterminants l'expression de $a_{N,p}$ en fonction de celle des coefficients d'indice inférieur :

$$(2) \quad \begin{aligned} a_{N,p} = {} & a_{N-1,p} + a_{N-1,p-1}\psi_{N,N-1} + a_{N-2,p-1}\psi_{N-1,N-1} + a_{N-3,p-2}\psi_{N-2,N-2}\psi_{N-1,N-1} + \ldots \\ & + a_{N-p,1}\psi_{N-p+1,N-p+1}\psi_{N-p+2,N-p+2}\ldots\psi_{N-1,N-1} + \psi_{N-p,N-p}\psi_{N-p+1,N-p+1}\ldots\psi_{N-1,N-1}. \end{aligned}$$

Cette formule montre que, si la loi est satisfaite pour tous les coefficients d'indices inférieurs à $a_{N,p}$, celui-ci ne contient que des combinaisons indépendantes et distinctes. Pour démontrer qu'il les contient toutes, il suffit de prouver que le nombre de ces termes est égal au nombre de ces combinaisons.

Il est facile de voir que ce dernier est

$$C^{p}_{2N-(p+1)}.$$

En substituant aux coefficients a, dans la relation (2), le nombre des termes dont chacun d'eux se compose, on est ramené à démontrer la relation

$$C^{p}_{2N-(p+1)} = C^{p-1}_{2N-(p+2)} + C^{p}_{2N-(p+3)} + C^{p-1}_{2N-(p+4)} + \ldots + C^{1}_{2N-2(p+1)} + 1,$$

qui se déduit aisément de la formule bien connue

$$C^{n}_{m} = C^{n}_{m-1} + C^{n-1}_{m-1}.$$

2. On déduit du deuxième terme de l'équation aux carrés des fréquences propres la propriété suivante :

La somme des carrés des fréquences propres d'un système est égale à la somme des carrés des fréquences propres individuelles des masses qui le composent.

---

[1] En réalité les grandeurs ψ ne sont pas les carrés des *fréquences* elles-mêmes, mais ceux des *pulsations* (produits des fréquences par 2π).

3. La formation directe du tableau des combinaisons indépendantes des fréquences prises p à p serait longue, fastidieuse et sujette à erreurs. On simplifie beaucoup le calcul des coefficients en utilisant la relation (2).

4. La loi de formation des coefficients permet de calculer les fréquences propres d'un système de N masses égales reliées par des tronçons d'arbres égaux. En appelant m la valeur commune des masses, c celle de la rigidité des tronçons et en posant

$$x = \frac{c}{m} z$$

l'équation aux carrés des fréquences propres devient

$$(3)\quad z^{N-1} - C_{2N-2}^{1} z^{N-2} + C_{2N-3}^{2} z^{N-3} + \ldots + (-1)^{p} C_{2N-(p+1)}^{p} z^{N-(p+1)} + \ldots + (-1)^{N-1} C_{N}^{N-1} = 0.$$

Elle a pour racines les valeurs autres que 0 et 4 que prend l'expression

$$4\cos^2 \frac{k\pi}{2N}$$

pour les valeurs entières de k.

Les fréquences sont donc proportionnelles aux longueurs des côtés des polygones réguliers de 2N côtés, en y comprenant les polygones réguliers dont le nombre des côtés est un diviseur de 2N.

On obtient une représentation graphique de ces fréquences en traçant une demi-circonférence de rayon $\sqrt{\frac{c}{m}}$ que l'on partage en N arcs égaux. Les cordes reliant chacun des N—1 points de division à l'une des extrémités du diamètre limitant la demi-circonférence ont des longueurs égales aux fréquences propres cherchées.

ASTROPHYSIQUE. — *Spectre du noyau de la comète Whipple-Fedtke (1942 g).* Note de MM. **Jean Dufay** et **Tcheng Mao-Lin**, présentée par M. Charles Fabry.

1. Le spectre des gaz entourant le noyau des comètes est caractérisé par deux groupes de radiations, vers 4050 et 4300 Å.

Le premier (dont l'origine reste incertaine) était proéminent dans le spectre de la comète Whipple-Fedtke (1942 g), avec une intensité comparable et parfois supérieure à celle de la séquence 4216 Å des bandes du cyanogène. Nous avons pu mesurer ainsi les longueurs d'onde des radiations qui le composent, avec plus de sécurité et plus de précision que dans le cas des comètes précédentes. Le prisme-objectif utilisé (prisme de 60° en flint dense, objectif de 21cm de distance focale, ouvert à F/3,5) donne une dispersion de 68 Å par millimètre dans la région considérée. On disposait, de part et d'autre du spectre de la comète, deux spectres élargis d'une étoile voisine, de manière à l'encadrer étroitement, sans décalage en longueur d'onde. Les longueurs d'onde données dans le tableau I résultent de l'étude au microscope et au

microphotomètre enregistreur d'une douzaine de clichés obtenus de janvier à avril 1943; elles paraissent, pour la plupart, exactes à 0,3 Å près. Les intensités des radiations sont indiquées suivant une échelle arbitraire.

TABLEAU I.

3978,4	1	4013,9	4-5	4038,7	4-5	4056,1	1	4099,5	2
3985	1	4017,3	4	4041,0	5	4060,1	1	4102,2	1
3989,2	2	4021,0	3-4	4043,1	5	4064,1	2	4109,5	0-1
3992,9	1-2	4024,2	2	4046,3	3	4067,8	3	4116,5	1
3997,9	2	4029,5	1-2	4049,0	4-5	4073,6	5-6	4123,7	1
4002	1?	4032,6	1	4051,6	7	4085	1	4126,3	1-2
4007,2	2	4035,0	2	4054,1	2	4096,7	1	4137,3	1-2

Nos mesures s'accordent bien dans l'ensemble avec celles de P. Swings, C. T. Elvey et H. W. Babcock ([1]), faites dans le spectre de la comète Cunningham (1940*c*) avec un spectrographe à fente. Elles confirment l'existence d'un certain nombre de radiations trouvées à Lyon dans le spectre de diverses comètes ([2]), mais qui ne figuraient pas dans les listes antérieures de F. Baldet ([3]).

2. Le groupe 4300 Å, attribué maintenant avec certitude à la molécule CH ([4]), ([5]), ([6]), était, dans la comète Whipple-Fedtke, beaucoup plus faible que le groupe 4050 Å. Nous y avons retrouvé cependant tous les maxima prévus pour la bande 0 → 0 du système $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$ de CH, avec un très petit nombre de radiations parasites.

La présence de la bande 0 → 0 du système $B^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$ de CH, établie par l'un de nous ([6]) dans le spectre de plusieurs comètes, a été confirmée par Swings et ses collaborateurs dans le cas de la comète 1940*c* ([1]). Malgré sa faiblesse, nous avons caractérisé cette bande d'une manière particulièrement nette dans le spectre de la comète 1942 *g*. Nous donnons dans le tableau II les longueurs d'onde et les intensités des radiations observées vers 3900 Å et, en regard, celles des maxima prévus pour la bande CH, en admettant une excitation par fluorescence, à une température voisine de 300°K. ([6]).

TABLEAU II.

Comète.		CH.		Comète.		CH.		Comète.		CH.	
3886,2	2	3886,3	0,9	3895,8	1-2	3895,4	1,5	3908,1	1	3908,2	1,8
3890,4	2-3	3890,5	3,2	3897,6	2	3897,4	2,5	3913,0	0-1	3914,1	1,4
3892,9	1-2	3892,8	3,1	3902,1	1-2	3902,5	1,8	3921,1	0-1	3920,8	0,9

([1]) *Astrophysical Journal*, **94**, 1941, p. 320.
([2]) J. DUFAY, *Cahiers de Physique*, **1**, 1941, p. IV-38.
([3]) *Annales de l'Observatoire de Meudon*, **7**, 1926, p. 53.
([4]) M. NICOLET, *Zeitschrift für Physik*, **15**, 1938, p. 154.
([5]) J. DUFAY, *Comptes rendus*, **206**, 1938, p. 1550.
([6]) J. DUFAY, *Astrophysical Journal*, **91**, 1940, p. 91.

3. Nos observations engagent à examiner à nouveau les hypothèses relatives à l'origine du groupe 4050 Å. L'un de nous a montré (2), (7) que quatre radiations au plus du groupe pouvaient appartenir à la bande de Raffety, c'est-à-dire à la bande 1 → 1 du système $B^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$ de CH (8). Mais, dans le spectre de la comète 1942 *g*, le groupe 4050 Å est si intense par rapport à la bande 0 → 0 de ce système que l'attribution de quelques-unes de ses radiations à la bande 1 → 1 devient tout à fait improbable.

Les nombreux rapprochements signalés avec les bandes de NaH perdent du même coup une grande partie de leur intérêt, puisque les trois fortes radiations cométaires qui pouvaient être attribuées à la bande de Raffety ne correspondent à aucune raie de NaH. Le groupe 4050 Å tout entier appartient plus probablement à un système de bandes unique, encore inconnu au laboratoire. La distribution des radiations, inhabituelle pour une molécule diatomique, peut faire penser à une molécule plus complexe, bien que légère, et l'hypothèse de la molécule CH^2, envisagée récemment par Swings (9), paraît fort plausible, mais elle ne peut être actuellement contrôlée, faute de données expérimentales.

ASTROPHYSIQUE. — *Remarques sur les conditions d'excitation des* raies interdites *et sur la fréquence des collisions dans les nébuleuses gazeuses.* Note de M. **Junior Gauzit**, présentée par M. Charles Fabry.

Une condition essentielle (condition de Bowen) pour l'émission des raies interdites est l'absence, aussi complète que possible, de collisions. On admet généralement que cette condition est réalisée dans les nébuleuses gazeuses. C'est ce que nous allons discuter.

Suivant la terminologie proposée par J. C. Boyce, D. H. Menzel et C. H. Payne (1), nous distinguerons, parmi les raies interdites, les raies nébulaires, les aurorales et les transaurorales. Les raies nébulaires, exigeant la plus faible énergie d'excitation, doivent être les plus intenses dans les spectres des nébuleuses gazeuses; mais, par ailleurs, c'est pour elles que la probabilité de transition est la plus faible; dans certains cas, par exemple pour les ions O II, cette probabilité est si petite que, malgré la rareté des chocs, leur influence sur l'intensité des raies devient prépondérante.

Comparons, en effet, les intensités des raies nébulaires et aurorales des trois ions O II, O III et N II, pour lesquels nous disposons, dans le cas de la nébuleuse

(7) J. Dufay, *Comptes rendus*, **213**, 1941, p. 160.

(8) J. Dufay, *Cahiers de Physique*, **1**, 1941, p. 1-6; E. Fagelholm, *Arkiv für Matematik, Astronomi och Fysik*, **27** A, n° **19**, 1941, p. 1.

(9) *Hemel en Dampkring*, **41**, avril 1943; W. H. Dirks, *Bulletin de la Société d'Astronomie populaire de Toulouse*, **34**, 1943, p. 173.

(1) *Proc. National Acad. Sci.*, **19**, 1933, p. 581.

NGC 7027, d'une évaluation photométrique. Malheureusement ces données photométriques manquent encore de précision et d'homogénéité : nous prendrons, pour O III et N II les résultats récents de I. S. Bowen et A. B. Wyse ([2]), tandis que nous devrons nous contenter pour O II des valeurs adoptées dans un article plus ancien de I. S. Bowen ([3]). Pour les multiplets, nous considérons la somme des intensités des composantes. Nous obtenons pour le rapport de l'intensité des raies nébulaires aux raies aurorales respectivement

4 pour O II, 70 pour O III et 14 pour N II;

d'où nous déduisons pour le rapport des nombres de quanta correspondants

2, 80 et 16.

On admet que les atomes métastables des nébuleuses sont excités par chocs électroniques et, d'autre part, que la probabilité de ces excitations est sensiblement indépendante des probabilités de transition entre les niveaux correspondants. Examinons le cas des ions O II. Soit n le nombre total de chocs excitateurs qui, chaque seconde, pour l'ensemble de la nébuleuse, portent aux niveaux ^2D (3,3 électron-volts) les ions O II; n' sera le nombre de chocs excitateurs pour les états ^2P (5,0 électron-volts). Les probabilités de transition calculées par S. Pasternack ([4]) montrent que les atomes portés aux niveaux ^2P émettent 9 fois sur 10 les raies aurorales et une fois les raies transaurorales. Si nous supposons que tous les atomes métastables ont le temps de rayonner, c'est-à-dire que les collisions de seconde espèce sont négligeables, nous pouvons déduire le rapport n/n' de celui des intensités des raies; en remarquant que les n chocs provoquent l'émission des raies nébulaires, tandis que les n' chocs provoquent, dans 9 cas sur 10, l'émission des raies aurorales et ensuite, les atomes ^2P étant tombés aux niveaux ^2D, des raies nébulaires, on a

$$2 \sim \frac{n + 0{,}9n'}{0{,}9n'}; \qquad \text{d'où} \quad \frac{n}{n'} \sim 1.$$

Par un raisonnement analogue pour O III et N II, nous obtenons, dans le cas de O III, c'est-à-dire pour des chocs fournissant respectivement des énergies de 2,5 et 5,3 électron-volts

$$\frac{n}{n'} \sim 70,$$

et dans le cas de N II (énergies de 1,9 et 4,0 électron-volts)

$$\frac{n}{n'} \sim 15.$$

([2]) *Lick Observatory Bulletin*, 19, 1940, p. 1.
([3]) *The Astrophysical Journal*, 81, 1935, p. 1.
([4]) *Ibid.*, 92, 1940, p. 129.

Les valeurs n/n' sont déterminées par la répartition moyenne des vitesses des électrons excitateurs; la comparaison des trois nombres précédents montre que l'on a une valeur beaucoup trop faible pour O II. La seule explication possible est que *les collisions réduisent dans une proportion importante l'intensité des raies nébulaires de* O II. Nous sommes amenés à estimer que cette intensité est réduite, en gros, dans le rapport de 10 à 1, ce qui correspond à un intervalle moyen de 10^3 secondes entre deux collisions de seconde espèce.

Ainsi, malgré le manque de précision des données dont nous sommes partis, nous voyons que l'étude photométrique du spectre des nébuleuses démontre que la condition de Bowen n'est que grossièrement réalisée pour les raies interdites dont la probabilité de transition est minime; la fréquence des collisions que nous obtenons est en bon accord avec l'évaluation de la densité déduite d'autres considérations.

Remarquons enfin que nous avons, en même temps, des indications sur la répartition de l'énergie entre les électrons dans la nébuleuse.

CHALEUR. — *La correction des pertes latérales dans la méthode du mur.* Note de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Aimé Cotton.

Les disques qui doivent permettre la détermination de la conductivité thermique d'un matériau par la méthode fondamentale du mur, ne pouvant avoir une surface considérable, les déperditions latérales de chaleur ne sont pas négligeables et, le flux n'étant pas canalisé parfaitement, la méthode devient incorrecte. On corrige théoriquement ce défaut en entourant le disque d'un cylindre de garde dont la réalisation correcte n'est pas, d'ailleurs, toujours aisée et dont l'efficacité, approximative, ne tient pas à la raison qu'on en donne. Nous nous proposons de montrer qu'un artifice beaucoup plus simple écarte la difficulté, et permet de calculer la conductivité de l'échantillon comme si le disque, de largeur limitée, était un mur parfait.

Si le mur était parfait, la température décroîtrait avec la cote z suivant la loi $(A_1 - B_1 z)$, A_1 et B_1 étant indépendants de la distance r au centre du disque. La différence de température entre la section de base du disque et la section de cote h, $\delta = B_1 h$, serait liée au flux de chaleur constant φ ayant pénétré, par unité de surface, dans la base du disque, par la condition $\varphi h = k\delta$, d'où la conductivité k.

A cause des pertes latérales, la loi de température sera plus compliquée et, tenant compte de l'équation indéfinie de la chaleur, on l'écrira, en se limitant au second ordre,

$$V = A_1 - B_1 z - C(r^2 - 2z^2). \tag{1}$$

On suppose le flux chauffant constant sur toute la section de base. S'il était produit par effet Joule dans une résistance chauffante ayant un coefficient de

température, il serait un peu variable avec r; on en tiendrait compte par les termes supérieurs du développement (1); mais les conclusions générales ne seraient pas changées.

Entre un point de la base, à une distance r_1 de l'axe, et un point du plan h, à une distance r'_1 de cet axe, la différence de température est

$$\delta = B_1 h + C(r'^2_1 - r^2_1 - 2h^2).$$

Cette différence sera encore égale à $B_1 h$, quel que soit le défaut caractérisé par C, si, dans les deux plans de référence, la température est prise à des distances r_1 et r'_1, telles que

$$r'^2_1 = r^2_1 + 2h^2.$$

Par suite, la conductivité se calculera alors comme si le disque était un mur parfait.

Cela s'applique si rien n'impose une distribution de température sur les deux faces du disque. Mais si les conditions aux limites (production ou dissipation de la chaleur, contact d'un autre disque) ne laissent plus cette distribution libre, il faut ajouter dans la loi (1) des termes $D(3zr^2 - 2z^3)$ et, éventuellement, des termes de degré plus élevé.

Si, par exemple, la température est uniformisée sur la face $z = 0$ par la présence d'un disque beaucoup plus conducteur, C devra être nul et la différence de température δ sera encore égale à $B_1 h$, comme s'il n'y avait pas de pertes latérales, si

$$3r'^2_1 = 2h^2.$$

Si deux disques de conductibilités k_1 et k_2 sont superposés, la face inférieure du premier étant, par exemple, à température constante, on écrira les distributions de température sous la forme suivante, l'origine des z étant prise pour chaque disque sur la face inférieure :

$$V_1 = A_1 - B_1 z + D_1(3zr^2 - 2z^3) + \ldots, \tag{2}$$

$$V_2 = A_2 - B_2 z - C_2(r^2 - 2z^2) + D_2(3zr^2 - 2z^3) + \ldots. \tag{3}$$

Ces développements ne sont évidemment pas valables près du pourtour des faces terminales, et il n'est par suite guère facile d'écrire les relations liant les coefficients. En ignorant ces relations, nous serons amené à écrire des conditions non nécessaires, mais en tous cas suffisantes, ce qui n'a aucun inconvénient si elles sont, quoique trop restrictives, physiquement possibles.

On aura $k_1\delta_1 = k_2\delta_2 = \varphi h$, comme en l'absence de pertes latérales, si

$$r'^2_1 = 2h^2, \qquad 3r^2_2 = 2h^2, \qquad 3r'^2_2 = 8h^2,$$

r'_1, r_2, r'_2 étant les distances, à l'axe commun, des prises de température sur la face supérieure du disque inférieur, et sur les faces inférieure et supérieure de l'autre. Ces conditions expriment que $(k_1\delta_1 - k_2\delta_2)$ est nul, quels que soient les coefficients D_1, C_2, D_2, traités comme indépendants.

De sorte que, si l'on effectue un tel réglage des prises de température, l'effet de perte latérale est corrigé quels que soient les métaux, les flux qui les traversent et les déperditions.

On généralise sans peine l'idée esquissée : les températures ne sont pas forcément mesurées sur les faces terminales mêmes des disques; la distribution des températures (par suite de la forme du chauffoir) peut n'être pas de révolution; on peut, enfin, relever des températures moyennes et non des températures locales.

Cet artifice (qui consiste, en somme, à compenser, par la variation radiale de la température, la variation normale trop faible du fait des pertes latérales) peut être employé dans bien des cas; il est évidemment en défaut si les températures sont pratiquement maintenues constantes sur deux faces d'un disque.

La méthode est particulièrement commode dans le cas des disques isolants : le dispositif thermométrique serait alors une feuille d'étain collée sur la face de l'isolant, découpée en bandes, et parcourue par un petit courant de mesure. Le chauffoir serait constitué de même par une feuille d'étain découpée, collée sur une feuille de papier, et une feuille de papier isolerait l'étain-chauffoir de l'étain-thermomètre. Il est possible d'étudier les résistances thermiques de passage, pour en éliminer l'effet.

Les expériences avaient été préparées dans ce sens en 1939; les événements les ont arrêtées.

PHYSICOCHIMIE. — *Sur le cisaillement critique des solutions solides.* Note de M. **Pierre Laurent**, présentée par M. Léon Guillet.

De nombreux auteurs ont montré que les additions augmentent considérablement la limite élastique des métaux purs (par exemple une addition de 1 % de Cd multiplie par 50 le cisaillement critique du zinc) [1]. Aucune explication théorique de ce phénomène n'a pu être donnée. La théorie des accrochages [2] permet de trouver quantitativement la variation du cisaillement critique en fonction de la concentration en élément d'addition. D'après cette théorie, sous l'action de la force extérieure, que nous supposerons un cisaillement pur τ, des défauts internes ou accrochages naissent dans le métal à une extrémité des blocs en mosaïque et, après s'être déplacés le long de droites cristallographiquement définies, viennent s'accumuler à l'autre extrémité. Les accrochages arrêtés aux limites des blocs en mosaïque produisent ainsi, au lieu de leur formation, un cisaillement antagoniste τ_i ou consolidation atomique, qui s'oppose à la force extérieure. Le nombre N d'accrochages arrêtés

(1) Rosband et Schmid, *Z. Physik*, 32, 1925, p. 197.
(2) P. Laurent et J. Valeur, *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 831.

est lié à la consolidation atomique τ_i par la relation

$$z_i^m = \beta N, \tag{1}$$

où β et m sont des constantes ($m=2$ pour le système cubique, $m=1$ pour le système hexagonal). D'après Taylor ([3]) le champ de tension créé par un accrochage varierait en raison inverse de la distance.

Les atomes du métal d'addition créent autour d'eux une perturbation du réseau qui gêne la propagation des accrochages. Soit l la distance moyenne de deux atomes dissous; si α est la concentration de ces atomes, on a évidemment

$$\alpha = \frac{A}{l^3}, \tag{2}$$

où A est une constante. Admettons que, lorsque p accrochages arrrivent sur un atome étranger, $p\theta$ seulement ($0<\theta<1$) peuvent le dépasser et que $p(1-\theta)$ sont arrêtés. Soit $(n-1)$ le nombre d'atomes étrangers sur la droite de glissement à l'intérieur d'un bloc en mosaïque; on a $nl=L$ ($L=$ longueur du bloc en mosaïque). Quand un accrochage se déplace d'une extrémité à l'autre du bloc en mosaïque, le glissement plastique est d ($d=$ valeur de la maille du réseau dans la direction du glissement); s'il se déplace seulement de l, le glissement plastique n'est que $(l/L)d$. Soit N le nombre total des accrochages formés; le glissement produit est alors

$$\gamma = N(1-\theta)d\frac{l}{L} + N\theta(1-\theta)d\frac{2l}{L} + \ldots + N(1-\theta)\theta^{n-1}d\frac{nl}{L} \sim N d\frac{l}{L}\frac{1}{1-\theta}. \tag{3}$$

Ces accrochages, arrêtés près des atomes étrangers, créent à leur lieu de formation un cisaillement antagoniste τ_a qui est opposé à la force extérieure et que nous appellerons la *consolidation d'alliage*. D'après (1), on peut écrire, en se limitant au cas des métaux hexagonaux ($m=1$),

$$\tau_a = \frac{\beta'}{l}N(1-\theta) + \frac{\beta'}{2l}N(1-\theta)\theta + \ldots + \frac{\beta'}{nl}N(1-\theta)\theta^{n-1} \sim \frac{\beta'}{l}N\frac{1-\theta}{\theta}\,\text{Lognép}\,\frac{1}{1-\theta}, \tag{4}$$

où β est une nouvelle constante. En tirant N de S et en portant la valeur obtenue dans (4), on a, en tenant compte de (2),

$$\text{Lognép}\,\tau_a = \text{Lognép}\,F(\theta)\gamma + \frac{2}{3}\,\text{Lognép}\,\alpha$$

avec

$$\tau_a = F(\theta)\gamma\alpha^{\frac{2}{3}}.$$

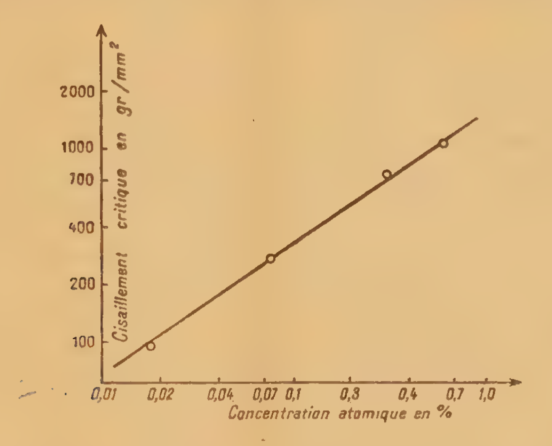
Si, pour produire sur un métal par une déformation γ, il faut appliquer un cisaillement τ_0, pour effectuer la même déformation sur un cristal de solution solide, il faudra exercer un cisaillement $\tau_0+\tau_a$. On a donc, si γ est la limite

([3]) *Proc. Roy. Soc. Lond.*, A, 145, 1934, pp. 362, 388 et 405.

conventionnelle fixant la limite élastique,

$$\tau_E = \tau_0 + \tau_a.$$

Mais τ_0 est souvent très petit vis-à-vis de τ_E, donc de τ_a; aussi, pour des concentrations assez faibles pour que l'on puisse admettre que θ est indépen-



dant de α, la courbe représentative de la limite-élastique d'un alliage en fonction de la concentration atomique est, en coordonnées logarithmiques, une droite de pente 2/3. La figure ci-dessus, établie à partir des résultats expérimentaux de Rosband et Schmid ([1]), montre que cette loi est correctement vérifiée pour le zinc avec addition de cadmium.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Action de la force centrifuge sur les solutions.* Note de M. **Albert Tian**, présentée par M. Charles Fabry.

Après les nombreux travaux théoriques sur la centrifugation des solutions dus à Gibbs, Gouy et Chaperon, Duhem, van der Waals et des Coudres, les premiers essais expérimentaux ont été réalisés en 1904, sur les solutions vraies, par Lobry de Bruyn et van Calcar; mais ils ne sauraient être considérés comme démontrant l'effet attendu. En 1922, j'ai donné ([1]) le principe d'une méthode permettant d'éviter, par le blocage du liquide centrifugé, la principale difficulté de ce genre d'expériences due aux mouvements d'origine mécanique ou thermique. Depuis, un certain nombre d'expérimentateurs se sont attachés à résoudre le même problème, en mesurant indirectement la concentration à diverses distances de l'axe, et, en cours de rotation, par l'emploi de méthodes optiques (Ole Lamm, Pedersen, Svedberg et ses élèves). On évite ainsi l'effet des remous produits à l'arrêt, mais non ceux qui sont créés par les variations de vitesse ou les échauffements.

([1]) *Bull. Soc. Chim.*, **31**, 1922, p. 165.

Mes premiers essais de 1922 ont été interrompus par des difficultés mécaniques; ils ont été repris en 1926 et 1936 avec des moyens plus perfectionnés [2]. Je donne aujourd'hui l'essentiel des résultats obtenus. Ils sont relatifs aux solutions d'un non-électrolyte (saccharose) et de deux sels de grands poids moléculaires (même diminués de la poussée du liquide) dont l'un est très peu ionisé.

Les solutions étaient soumises, dans une machine de type courant (Sharples), à un champ d'environ 50 000 × g. L'immobilisation du liquide s'obtenait par l'emploi de toiles d'environ 1^{dm^2}. Par groupe de trois, après imprégnation avec la même solution, on les disposait dans le bol platiné de la centrifugeuse de manière à leur donner la forme de cylindres coaxiaux; il était ainsi facile, après centrifugation, d'isoler trois couches liquides de $0^{mm},7$ d'épaisseur situées à des distances croissantes de l'axe de rotation. Pour évaluer leurs concentrations, on utilisait l'un des procédés suivants : A. Les poids des toiles après centrifugation, diminués de ceux des toiles sèches, donnaient les masses des solutions; après dessiccation dans le même vide, pendant le même temps, en présence du même desséchant, on avait encore par différence les masses du corps dissous; d'où, enfin, par quotient de ces masses, les titres des trois solutions, externe (toile E), moyenne (toile M) et interne (toile I). B. Après centrifugation, les toiles E, M et I, fortement comprimées, libéraient un peu de liquide dont le titre se déterminait encore par évaporation.

Complications dues à l'adsorption. — La toile n'adsorbe pas également l'eau et les corps dissous. Si les toiles centrifugées retenaient la même quantité de liquide, il n'en résulterait aucune perturbation fâcheuse; mais, en général, la toile E contient plus de liquide que M et surtout que I. 1° Considérons le cas d'un sel tel que HgI^4Ba ou Cy^2Hg; il est plus adsorbé que l'eau : de ce fait, la toile I, qui retient le moins le liquide libre (liquide dont le titre est inférieur à celui de la solution d'imprégnation), tend à fournir une concentration supérieure à celle de M et surtout de I; l'effet de l'adsorption est donc de contrarier l'action de la force centrifuge puisque celle-ci doit provoquer une augmentation du titre si l'on s'écarte de l'axe. 2° Soit, au contraire, le cas d'un corps tel que le saccharose, moins adsorbé que le solvant. L'effet sera inverse. Il est donc nécessaire, dans ce cas, d'effectuer une correction. Celle-ci, fonction du poids de solution par gramme de toile sèche, s'évalue dans une expérience de centrifugation de courte durée.

Par le mode opératoire B, on évite la correction d'adsorption, mais la très faible quantité de liquide extrait limite beaucoup la précision.

Résultats. — Voici les différences (en %), toutes positives, des titres entre E et M et entre E et I. Les moyennes sont en caractères gras.

I. — *Solution à 43 % de* HgI^4Ba; *emploi du procédé* A (pesée des toiles).

Durées...	2 h. 5.	5 heures.	10 heures.
E — M.....	0,33; 0,30; 0,18; **0,27**	0,46; 0,39; 0,35; 0,30; **0,37**	0,63; 0,72; **0,67**
E — I......	0,13; 0,19; 0,17; **0,16**	0,85; 0,51; 0,57; 0,76; **0,67**	1,33; 1,59; **1,46**

(2) Communication faite à la Société Chimique de France, Section de Marseille, le 2 juin 1937.

II. — *Solution à 8 % de* $(CN)^2Hg$; *emploi du procédé* A.

Durées	0 h. 5.	2 h. 5.	5 heures.
E — M brutes	0,118; 0,084;	0,142	0,160; 0,140; 0,098; 0,134
» corrigées	0,119; 0,116; **0,117**	0,128	0,141; 0,118; 0,125; 0,132; **0,128**
E — I brutes	0,245; 0,162	0,318	0,331; 0,293; 0,308; 0,310
» corrigées	0,244; 0,249; **0,246**	0,359	0,364; 0,331; 0,387; 0,317; **0,350**

III. — *Solution à 20 % de saccharose; emploi du procédé* A.

Durées	10 heures.	22 heures.
E — M brutes	0,18; 0,18; 0,12;	0,23
» corrigées	0,16; 0,13; 0,15; **0,14**	0,12
E — I brutes	0,77; 0,58; 0,37;	0,73
» corrigées	0,49; 0,38; 0,40; **0,42**	0,37

IV. — *Solution à 8 % de* $(CN)^2Hg$; *emploi du procédé* B (pesée des solutions).

Durée	2 h. 5.
E — M	0,080; 0,106; 0,150; **0,112**
E — I	» 0,308; 0,381; **0,344**

Dans tous les cas, on constate un accroissement du titre avec la distance à l'axe de rotation.

Les expériences décrites prouvent donc que la force centrifuge détermine, dans les solutions vraies, une variation de concentration dans le sens prévu. Elles montrent, en outre, que des recherches de cette nature sont réalisables avec un matériel que l'on peut aisément réunir dans un laboratoire.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur deux modes d'action des antioxygènes dans le caoutchouc.* Note de M. **Jean Le Bras**, présentée par M. Marcel Delépine.

Il est habituellement admis que les antioxygènes protègent les produits oxydables contre l'effet nuisible de l'oxygène en retardant la vitesse de combinaison de cet élément. En conséquence, si l'on mesure l'oxydabilité [1] d'un mélange de caoutchouc sans antioxygène et celle du même mélange auquel on a ajouté un tel agent, on doit s'attendre à observer, dans le second cas, une absorption nettement moins rapide de l'oxygène. C'est effectivement ce qui avait été constaté jusqu'à présent d'une manière générale, tant pour le caout-

[1] Cette mesure de l'oxydabilité s'effectue aisément à l'aide d'un manomètre spécialement conçu pour cet usage : voir Ch. Dufraisse, *Rub. Chem. Techn.*, **11**, 1938, p. 268; *Rev. Gén. Caoutc.*, 18, 1941, p. 185; Ch. Dufraisse et J. Le Bras, *Rub. Chem. Techn.*, **12**, 1939, p. 568; *Rev. Gén. Caoutc.*, **17**, 1940, p. 9.

chouc que pour les autres substances susceptibles d'être protégées par des antioxygènes.

Or en étudiant systématiquement une série d'antioxygènes de natures chimiques différentes, nous avons été amené à faire diverses observations qui mettent en évidence l'existence de deux modes d'action de ces produits. Les expériences consistaient à préparer un mélange déterminé utilisé comme témoin et à lui comparer d'autres mélanges de même composition auxquels on avait incorporé une même dose de chacun des antioxygènes à étudier; pour chacun de ces mélanges, on mesurait d'une part l'oxydabilité et l'on déterminait d'autre part la courbe de vieillissement à l'étuve de Geer (variation de la résistance à la rupture en fonction du temps de séjour dans l'étuve). On a constaté alors que certains antioxygènes abaissent nettement la vitesse de combinaison de l'oxygène au caoutchouc (au tiers ou au quart de sa valeur); d'autres au contraire, bien qu'exerçant, d'après les résultats trouvés à l'étuve de Geer, une protection efficace, ne diminuent cette vitesse que dans une faible proportion.

Il semble donc que l'on se trouve en présence de deux modes d'action différents pouvant s'expliquer de la façon suivante. Les corps appartenant à la première catégorie s'opposent, selon le mécanisme normal de l'action antioxygène [2] et dans la mesure de leur pouvoir, à la combinaison de l'oxygène au caoutchouc; mais l'oxygène qui échappe à leur barrage forme alors, comme dans le cas d'un mélange non protégé, des peroxydes qui dégradent profondément le caoutchouc. Les seconds, eux, ne retardent pas la combinaison de l'oxygène : leur fonction est de désactiver les peroxydes, en les transformant en oxydes de caoutchouc n'ayant plus qu'une action nocive réduite [3]. Cela s'accorde parfaitement avec ce que prévoit la doctrine de l'autoxydation [4].

En réalité ces mécanismes correspondent à deux classes idéales d'agents protecteurs; on les reconnaît à ce que, pour une quantité donnée d'oxygène absorbé [5], l'altération est égale à celle du témoin pour les *antioxygènes typiques* et nulle, tout au moins théoriquement, pour les *désactiveurs*.

Dans la pratique, chaque produit paraît présenter un complexe des deux mécanismes, avec prédominance plus ou moins accentuée de l'un ou de l'autre.

En effet, prenons un exemple de chaque catégorie, soit : la phényl-β-naphtyl-

---

[2] Ch. Dufraisse, *Rev. Gén. Caoutc.*, 9, nos 85 et 87, 1932 et *Chemistry and Technology of Rubber*, 1937, Chap. XIII, p. 440.

[3] Un fait isolé avait été signalé dans ce sens à propos de la litharge, qui, du point de vue oxydabilité, semble fonctionner comme un prooxygène (Ch. Dufraisse, N. Drisch et D. Pradier-Gibello, *Rev. Gén. Caoutc.*, 10, n° 94, 1933).

[4] Voir par exemple : Ch. Dufraisse et P. Chovin, *Handbuch der Katalyse*, vol. II, 1940, p. 136.

[5] Il est bien entendu qu'il ne s'agit ici que d'oxydations commençantes (voir, par exemple, à ce propos : Ch. Dufraisse, *Traité de Chimie organique de Grignard*, vol. II, 1936, p. 1147).

amine à tendance antioxygène, et le mercaptobenzimidazole à tendance désactivante. Le premier retarde l'oxydation, mais ne diminue que peu la nocivité de l'oxygène (à doses égales d'oxygène absorbé, l'altération est peu inférieure à celle du témoin); le second abaisse nettement la nocivité de l'oxygène, mais ne ralentit que faiblement l'oxydation.

Ces deux corps interviennent par des mécanismes suffisamment différents pour que l'on puisse penser obtenir, en combinant leurs actions, un renforcement important du pouvoir antioxygène. Aussi avons-nous comparé au témoin trois compositions contenant, la première 2 p. de phényl-β-naphtylamine, la deuxième 2 p. de mercaptobenzimidazole et la troisième un mélange de 1 p. de phényl-β-naphtylamine et 1 p. de mercaptobenzimidazole. Après un vieillissement de 36 jours à l'étuve de Geer, on constate que le témoin a perdu 94 % de sa résistance primitive et les autres mélanges, respectivement, 51 %, 33 %, et, enfin, 6,5 % seulement. La protection ainsi réalisée par le mélange des deux types d'antioxygènes est remarquable et l'expérience vérifie bien ce que le raisonnement laissait prévoir.

Une telle méthode d'étude permet, en conséquence, de constituer rationnellement des mélanges d'antioxygènes présentant un degré élevé d'efficacité.

COLLOÏDES. — *Structure micellaire des solutions de savon et mécanisme des transformations sol-gel, gel-coagel.* Note de M. **Dikran Dervichian**, présentée par M. Charles Mauguin.

Pour concilier le point de vue de Mc Bain [1] avec celui de G. S. Hartley [2], J. Stauff [3] admet qu'il faut envisager deux espèces de particules dans les solutions de savon : à des concentrations supérieures à environ M/10, de grandes micelles; entre M/1000 et M/10, de petites micelles d'une nature différente. Je me propose de montrer ici que toutes les propriétés de ces solutions peuvent être interprétées en ne faisant appel qu'à une seule sorte de micelles.

I. On connaît la structure stratifiée des savons anhydres. Les résultats de l'analyse par les rayons X ne peuvent s'interpréter qu'en admettant que, dans les solutions de savon au-dessus de leur température de clarification (point de Kraft) et à mesure que l'on dilue, un nombre de plus en plus grand de couches de molécules d'eau s'intercalent entre les groupes COO^- des feuillets, augmentant d'autant la grande période responsable d'une des interférences. Dans

(1) Mc Bain et Jenkins, *J. Chem. Soc. London*, 121, 1932, p. 2525.

(2) *Aqueous solutions of paraffin-chain salts*, Paris, 1936.

(3) *Kolloid Zeits.*, 89, 1939, p. 224.

l'esprit de Stauff, l'idée de micelle se confond avec la particule microcristalline constituant la fibre des coagels de savon ([4]) et, pour lui, l'ensemble de l'édifice conserve une individualité, bien que dans certains cas les feuillets soient écartés par plus de 8 couches d'eau.

C'est au contraire le double feuillet élémentaire que j'identifie avec la micelle ([5]). Ainsi, nous admettrons, qu'au-dessus d'une concentration de M/1000, les molécules d'abord libres se réunissent en micelles constituées seulement par deux couches monomoléculaires planes accolées par leurs groupes CH^3 et présentant deux grandes faces externes tapissées par les groupes ionisés COO^-. La concentration augmentant, le nombre des micelles devient tel qu'il n'y a plus assez de molécules d'eau pour les tenir suffisamment éloignées et indépendantes les unes des autres et, vers M/10, une structure commence à apparaître. Mais l'arrangement des micelles doit être considéré comme étant analogue à l'association de molécules anisométriques dans la conception actuelle des liquides. Chaque micelle est disposée avec ses grandes faces parallèles et à égale distance de celles de ses voisines; mais l'ordre n'étant pas rigoureux, à partir d'une certaine distance, le désordre devient sensible. Il est évident que les groupes de micelles ainsi envisagées ne constituent pas des individus bien définis, et surtout que le nombre des micelles ordonnées autour de l'une d'entre elles diminue lorsque croît la dilution.

On comprend dès lors les particularités observées par Stauff dans la diffraction des rayons X. Avec la dilution, la grande période croît; mais simultanément les anneaux de diffraction correspondants diminuent d'intensité, jusqu'à disparaître vers 0,5 M, par ce que le nombre des micelles ordonnées en chaque point est trop restreint pour donner lieu à des interférences. Mais, s'il n'en est plus ainsi pour les plans des COO^-, ce nombre peut être encore suffisant en ce qui concerne les plans de réflexion correspondant aux distances latérales entre les chaînes. Néanmoins il arrive que vers 0,2 M, le nombre des micelles ordonnées est trop faible, même pour les interférences latérales.

II. La micelle élémentaire permet d'interpréter également les changements que l'on observe au-dessous de la température de Kraft. L'état de *gel* se traduit par une prise en masse de la solution qui reste transparente; l'aspect trouble du gel coagulé, ou *coagel*, est dû à la formation de fibres cristallines microscopiques. Cet édifice cristallin se constitue évidemment à partir des micelles, autant par empilement sur les grandes faces polaires que par accolement par les faces latérales paraffiniques. La micelle élémentaire constitue par ses deux grandes faces un germe de réseau ionique, alors que, considérée latéralement, elle représente une amorce de réseau paraffinique ou homopolaire. On conçoit

---

([4]) Thiessen et Spychalski, *Zeits. phys. Chem.*, A, 156, 1931, p. 435.
([5]) *J. Chimie Phys.*, 38, 1941, p. 59.

dès lors que des différences très marquées se présentent dans la croissance des différentes faces, à tel point que le réseau paraffinique puisse être entièrement édifié et que les faces polaires puissent rester en sursaturation ; le cristal n'est alors développé que suivant deux dimensions. De plus, les distances latérales entre les chaînes ne sont pas les mêmes dans toutes les directions du réseau paraffinique et l'on comprend que le double feuillet puisse comporter une direction privilégiée dans sa croissance, donnant naissance à des rubans plutôt qu'à des feuillets. L'accolement latéral ne peut évidemment se faire qu'au-dessous du point de Kraft, lorsque les chaînes paraffiniques sont figées dans leur réseau.

L'enchevêtrement de ces rubans, microcristaux à *deux dimensions*, doit être la cause de la prise en masse. Étudiant l'évolution d'un gel d'oléate de Na, P. A. Thiessen [6] a montré que la double réfraction à l'écoulement croît rapidement, indiquant par là que les particules s'allongent au cours de la phase qui précède la prise en masse. Du fait que la conductibilité ne varie pas, il déduit que le nombre total des groupes polaires superficiels ne change pas et que par suite l'accolement ne doit se faire que par les faces latérales des micelles. Rappelons cependant que, pour Thiessen, les micelles initiales sont déjà constituées par l'empilement d'un grand nombre de doubles feuillets. Pour nous, cette remarque prend une signification encore plus grande, du fait que le réseau paraffinique seul s'est développé et que, pour un rayon lumineux qui traverse le milieu, les conditions sont les mêmes, que les micelles soient séparées ou qu'elles soient rassemblées latéralement. Il en est de même du nombre de groupes ionisés en contact avec l'eau, puisqu'il reste toujours égal au nombre total des groupes polaires. Le gel est un état métastable et la coagulation correspond à la cessation de ce déséquilibre par le développement, après coup, du cristal dans la troisième dimension. Au hasard des rencontres, les faces ioniques s'accolent, ce qui donne lieu à l'empilement. Alors apparaissent les microcristaux qui, par la forme même des éléments dont ils dérivent, ont la structure filamenteuse et feuilletée des fibres de coagel.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur l'existence dans les graines de Colza de combinaisons organiques sulfurées volatiles directement solubles dans l'éther et l'éther de pétrole.* Note de M. **Émile André** et Mme **Madeleine Charles**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous avons consigné [1] les résultats que nous a donnés le dosage du soufre total dans un échantillon de graines de Colza d'hiver de la variété dite *Colza ordinaire*. Les graines

[6] *Zeits. phys. Chem.*, A, 156, 1931, p. 457.

[1] *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 327.

tout-venant avaient été classées en plusieurs fractions d'après leur grosseur. Nous avions, en outre, dosé le crotonylsénevol libéré lorsque les graines finement broyées sont mises en contact avec de l'eau. Nous avons reconnu que la quantité de soufre qui se dégage sous cette forme est proportionnellement très faible puisqu'elle n'atteint pas plus de 3 à 3,5 % du soufre total.

A la fin de la même Note nous avons signalé que si l'on extrait par un solvant organique, tel que l'essence légère de pétrole ou l'éther sulfurique, l'huile contenue dans les graines, et que l'on dose ensuite le soufre dans le résidu déshuilé et dans l'huile extraite, on constate qu'une perte appréciable s'est produite. Pour l'expliquer, nous avons été conduits à admettre : 1° que des composés sulfurés directement solubles dans l'éther et dans l'éther de pétrole existent dans les graines; 2° que ces composés sont entraînés par les vapeurs de solvant pendant que l'on distille la solution éthérée ou éthéro-pétrolique d'huile.

La présente Note a pour objet de confirmer et de préciser ces premières observations.

Nous avons cette fois étudié des graines de Colza de printemps de la variété dite *Koubja de Russie*. Nous les avons d'abord classées par calibrage en trois catégories : grosses, moyennes et petites. Le soufre a été dosé dans chacune d'elles; nous l'avons dosé ensuite dans les graines déshuilées par dissolvant et dans l'huile extraite.

Pour effectuer ces dosages, nous avons utilisé la méthode de Eschka et Rothe modifiée par l'un de nous [2]; elle a été décrite en détail dans un autre Recueil, aussi ne ferons-nous qu'en rappeler le principe. Elle repose sur la destruction des substances sulfurées par pyrolyse en présence d'un mélange alcalin infusible, constitué par de l'oxyde de magnésium et du carbonate de sodium secs. Un tour de main particulier, reposant sur l'emploi de trois creusets emboîtés à renversement les uns dans les autres, nous a permis d'en étendre beaucoup l'usage.

Nos divers dosages de soufre ont fourni les données numériques suivantes :

	Grosses graines.		Graines moyennes.		Petites graines.	
Soufre contenu dans 100g de graines...		1,671		1,425		1,507
Soufre retrouvé dans le résidu déshuilé provenant de 100g de graines........	1,193	1,279	1,080	1,140	1,152	1,221
Soufre retrouvé dans l'huile provenant de 100g de graines................	0,086		0,060		0,069	
Soufre manquant.............		0,392		0,285		0,286

La lecture des chiffres ci-dessus confirme la perte de soufre que nous avions déjà constatée pendant l'extraction de l'huile; cette perte est plus importante que dans nos expériences antérieures, où nous avions constaté un déficit allant de 7 à 13 % ; pour les graines de Colza de printemps (*Koubja de Russie*) le déficit

---

(2) ÉMILE ANDRÉ et JEAN ROCHE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 5e série, 5, 1938, p. 1218.

a été de 23,5 % pour les grosses graines, de 20 % pour les graines moyennes et de 19 % pour les petites graines.

Nous nous trouvons amenés pour la seconde fois à conclure qu'il existe dans les graines de Colza une essence sulfurée possédant une odeur désagréable de chou. Cette essence se dissout dans les solvants organiques en même temps que l'huile fixe; la plus grande partie distille avec le dissolvant pendant que l'on récupère l'huile, la perte paraît se produire surtout au moment où l'on chauffe cette dernière dans le vide pour la priver des derniers restes d'éther ou d'éther de pétrole.

On sait depuis longtemps que l'on peut retirer des graines de Colza une essence à odeur de moutarde qui prend naissance par action de l'eau sur un glucoside à sénévol en présence d'un ferment soluble : la myrosine.

Nous avons dosé cette essence dans les graines de Colza Koubja déshuilées par l'éther et nous avons constaté que la quantité de soufre qui peut être dégagée sous cette forme est petite; elle représente, par rapport au soufre total, 3,16 % pour les grosses graines, 2,81 % pour les graines moyennes et 2,17 % seulement pour les petites graines.

L'essence à odeur de Chou, directement soluble dans l'éther, est certainement plus abondante; nous croyons avoir des raisons de supposer qu'elle est constituée par des composés organiques sulfurés non azotés.

PHARMACODYNAMIE. — *Sur quelques propriétés du désoxy-yohimbol.*

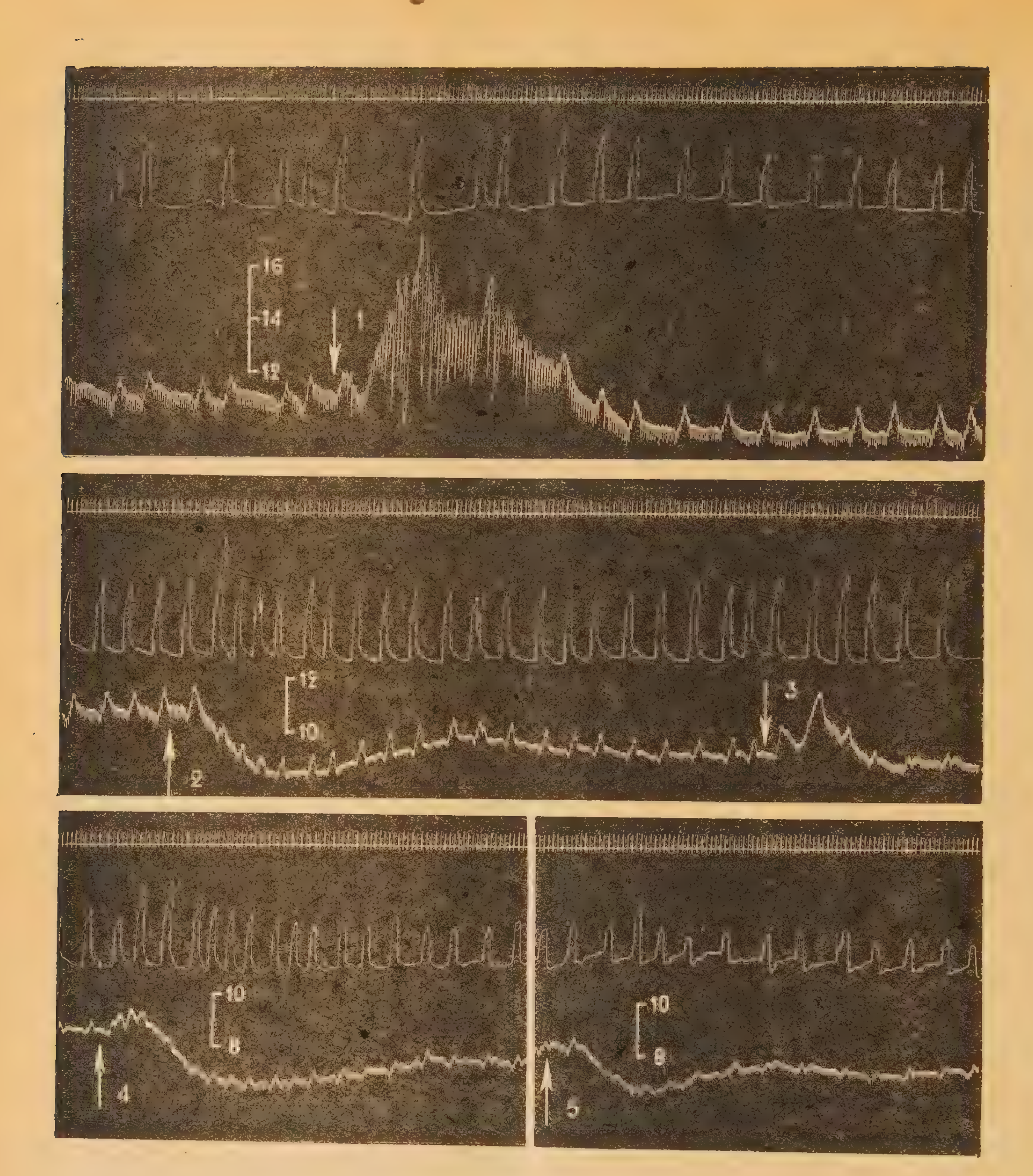
Note de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

B. Witkop a pu récemment préparer à l'état cristallisé un dérivé complètement désoxygéné de la yohimbine, le désoxy-yohimbol, auquel il a attribué la formule $C^{19}H^{24}N^{2}$. Ce chimiste ayant aimablement mis à notre disposition une petite quantité de ce rare produit, nous avons pu constater que, mis en présence tant du réactif de Fröhde que de l'acide sulfurique-chloral, il n'y faisait pas apparaître les colorations qu'on tient pour caractéristiques de la yohimbine.

Dans le premier de ces réactifs, le désoxy-yohimbol se dissout sans le colorer, mais, après 3 à 4 minutes, on voit apparaître, au sein de la solution, des traînées d'une nuance difficilement définissable qu'on peut cependant considérer comme variant du jaune orangé au rouge orangé [1]; ces traînées se résorbent dans le liquide qu'elles colorent, en 5 minutes environ, d'une nuance intermédiaire entre le jaune orangé un peu rabattu et l'orangé un peu rabattu. Après 10 minutes, un anneau d'une teinte intermédiaire entre le jaune vert et le vert se forme à la périphérie de la solution et s'élargit progres-

---

[1] Les colorations ont été comparées aux types du Répertoire chromatique de Lacouture.



Expérience du 10 *septembre* 1943. — Jeune chien de 5^{kg}, anesthésié par le chloralose (12^{cg} par kg). 1re, 4e et 7e lignes : temps en secondes. 2e, 5e et 8e lignes : mouvements respiratoires enregistrés par l'explorateur de la pulsation cardiaque de Marey. 3e, 6e et 9e lignes : modifications de la pression carotidienne enregistrée par le manomètre à mercure. On a injecté dans la saphène, en 1, 3 et 5 : 0^{mg},006 d'adrénaline base sous forme de bitartrate de Höchst, en solution dans 0$^{cm^3}$,60 de soluté physiologique de chlorure de sodium, en 2 : 5^{mg}, en 4 : 10^{mg} de désoxy-yohimbol de Witkop, dissous, après neutralisation par l'acide chlorhydrique dilué, dans le soluté physiologique de chlorure de sodium, à raison de 2^{mg} par cm^3. Tracés réduits de 1/4.

sivement, de telle sorte, qu'après 1 heure environ, la solution est devenue tout entière d'une nuance intermédiaire entre le jaune vert un peu rabattu et le vert un peu rabattu. Après 3 heures, elle est d'un jaune vert très rabattu. Après 12, 18 et 24 heures, le liquide, devenu d'un magnifique orangé un peu rabattu, recouvre un fin précipité rouge orangé qui adhère au verre de montre.

Le second de ces réactifs ne se colore pas à froid quand on y introduit du désoxy-yohimbol, mais, à chaud, il acquiert peu à peu une coloration d'un jaune orangé un peu rabattu (*vulgo* brun) sans que jamais y apparaisse la magnifique coloration bleue qui y fait naître la yohimbine.

Nous avons pu, en outre, nous assurer que le désoxy-yohimbol possède quelques-unes des propriétés physiologiques essentielles de la yohimbine, et notamment l'action hypotensive et le pouvoir sympathicolytique. C'est, en effet, ce qui résulte de l'expérience dont procèdent les tracés qui sont reproduits ici. Initialement l'injection de $0^{mg},006$ d'adrénaline faite à un chien élevait la pression carotidienne de 122 à 174^{mm} de Hg et provoquait une nette bradypnée. Quand l'animal eût été soumis à l'action de 1^{mg} de désoxy-yohimbol par kilogramme, l'injection de la même dose d'adrénaline qu'auparavant ne provoqua plus d'une part qu'une faible et rapide hypertension faisant passer la pression carotidienne de 100 à 118^{mm} de Hg, d'autre part qu'une bradypnée fugace et peu marquée. Enfin quand le chien eût reçu une dose totale de 3^{mg} de désoxy-yohimbol par kilogramme, l'adrénaline, toujours à la même dose, abaissa la pression carotidienne de 85 à 69^{mm} de Hg et entraîna une très légère tachypnée. Quant aux injections du désoxy-yohimbol elles-mêmes, la première, à la dose de 1^{mg} par kilogramme, fit passer la pression carotidienne de 117 à 90, 107, puis à 99^{mm} de Hg et provoqua une légère et peu durable tachypnée; la seconde, à la dose de 2^{mg} par kilogramme, abaissa la pression carotidienne de 89 à 69 après l'avoir initialement élevée très passagèrement à 94^{mm} de Hg, et montra une action excito-respiratoire se traduisant à la fois par une nette tachypnée et par une augmentation assez marquée de l'amplitude des contractions respiratoires.

Il convient de noter que le désoxy-yohimbol est la première substance du groupe de la yohimbine ne donnant pas les deux réactions colorées les plus caractéristiques de cet alcaloïde, dont on ait pu mettre en évidence l'activité sympathicolytique.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Combinaisons entre protéides et cuivre.* Note [1] de MM. **Michel Machebœuf** et **Max Viscontini**, transmise par M. Gabriel Bertrand.

Si l'on soumet du sérum sanguin à la dialyse en utilisant comme liquide de l'eau très légèrement souillée par un sel de cuivre, le contenu du dialyseur

---

(1) Séance du 20 septembre 1943.

prend progressivement une teinte verdâtre et des quantités importantes de cuivre s'y accumulent à la longue, comme si les protéides étaient capables de capter les traces de cuivre. L'intérêt du phénomène nous parut grand, étant donné ce que l'on sait sur le captage de certains ions par les radicelles ou par les mycéliums et sur l'influence de très faibles quantités de ces ions sur les végétaux. Ce problème présente d'ailleurs des analogies avec la question plus générale des affinités des protéides.

Deux dialyseurs en collodion, contenant 20^{cm^3} de sérum de Cheval, furent plongés, l'un dans de l'eau bidistillée (témoin), l'autre dans de l'eau contenant par litre 2^{mg} de cuivre. Les liquides extérieurs furent renouvelés deux fois par jour; une contre-pression réglable maintenait constant le volume intérieur. Le dixième jour, le contenu du témoin avait une teneur en cuivre de 3^{mg} par litre tandis que dans l'autre dialyseur nous trouvions 100^{mg} par litre, soit une concentration 50 fois plus forte que celle du liquide extérieur au dialyseur ([2]).

Si l'on plonge un dialyseur plein de sérum dans une solution plus riche en cuivre contenant par exemple 252^{mg} de cuivre par litre (à l'état de sulfate), on voit, au bout de quelques heures, les protéides précipiter et le contenu du dialyseur se prendre en masse en formant une pâte vert cendré contenant 1500^{mg} de cuivre par litre. Si l'on soumet alors cette pâte à l'ultrafiltration, on obtient un ultrafiltrat dans lequel il est impossible de déceler du cuivre, même par la réaction de Spacu ([3]) que l'on sait très sensible; le cuivre est donc entièrement fixé par les protéides.

Lorsque les protéides sont ainsi précipités par le cuivre, le phénomène n'a pas atteint son terme car, si l'on poursuit la dialyse, la teneur en cuivre s'élève encore et une partie du précipité passe en solution. Il y a alors des ions cuivre libres décelables par ultrafiltration, et c'est la présence de sel de cuivre en excès qui provoque la dissolution d'une partie du précipité car, si l'on élimine le sel de cuivre libre, par dialyse contre de l'eau pure, un précipité reparaît.

Si l'on se place dans les conditions où il n'y a pas encore d'excès de cuivre, le métal est entièrement dissimulé à ses réactifs courants. L'hydrogène sulfuré, par exemple, ne précipite pas, en milieu neutre, de sulfure de cuivre, mais donne seulement une légère teinte brun rougeâtre. Tous ces faits nous amènent à conclure que le cuivre se combine aux protéides pour former des complexes typiques et non des sels de cuivre dissociables.

Si, au lieu d'opérer par dialyse, on ajoute simplement au sérum une solution diluée de sulfate de cuivre, il faut en introduire une quantité notable

---

([2]) Dans les deux dialyseurs il y avait naturellement un précipité de globulines. Nous avons agité avant les prélèvements pour analyse.

([3]) *Bull. Soc. Stinte. Cluj.*, 1, 1922, p. 284 (*Adaptation quantitative par* Paulais, *Thèse Sciences*, Paris, 1939, et D. Bertrand, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 25, 1943, p. 43).

avant qu'apparaisse un précipité. Mais un phénomène intéressant peut être décelé déjà lorsque la quantité de cuivre est insuffisante pour provoquer une précipitation; en effet, le mélange est beaucoup plus acide qu'on ne pouvait le prévoir. L'évolution du pH, en fonction du volume de solution de sel cuivrique ajouté au sérum, est la même, au début tout au moins, que si l'on avait ajouté une solution équimoléculaire de l'acide correspondant. Exemple : à 20^{cm^3} de sérum, ajoutons 2^{cm^3} de solution 0,1 M de nitrate cuivrique (dont le pH est 4,15); le pH du mélange est 6,31. Si, dans 20^{cm^3} du même sérum, nous versons 2^{cm^3} de solution 0,2 M d'acide nitrique (donc une quantité identique d'ions NO^{3-}), le pH du mélange est 6,27. Tout se passe en somme comme si les protéides mis en présence d'un sel cuivrique libéraient intégralement l'acide lui-même en captant la base $Cu(OH)^2$ par une réaction répondant au schéma

$$\text{Protéide} + SO^{4--} + Cu^{++} + 2H^2O \rightarrow [\text{Protéide } Cu(OH)^2] + SO^{4--} + 2H^+.$$

Nous avons étayé cette hypothèse en constatant ce qui suit : si l'on ajoute au sérum de l'hydrate cuivrique $Cu(OH)^2$ convenablement préparé et bien lavé, on voit cet hydrate se dissoudre dans le sérum sans que le pH se modifie notablement. Si l'hydrate est mis en excès, il reste un précipité, et c'est seulement alors que le pH s'élève; mais nous n'envisageons pas, dans la présente Note, les phénomènes constatés en présence d'un excès de cuivre ou d'hydrate.

Conclusions. — Les protéides du sérum peuvent former avec le cuivre des complexes dans lesquels le métal est masqué à ses réactifs. Lorsque l'on mélange le sérum avec de petites quantités d'un sel cuivrique, le liquide s'acidifie fortement, car les protéides captent $Cu(OH)^2$ en libérant l'acide. D'ailleurs, l'hydrate cuivrique lui-même se dissout dans le sérum en se combinant aux protéides sans que le pH se modifie notablement. L'affinité des protéides pour le cuivre est tellement grande qu'un dialyseur contenant du sérum capte les traces de cuivre présentes dans le liquide dans lequel on le plonge.

La séance est levée à 15^h30^m.

A. Lx.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de septembre 1943.

La Tourbe. Exploitation et conditionnement. Gazogènes à tourbe. Tourbe textile. Tourbe engrais, par Charles Berthelot. Paris, Dunod, 1943; 1 vol. 21^{cm} (présenté par M. L. Guillet).

Cartes orthométriques à double projection, par Ém. Errera. Paris, Blondel La Rougery, 1943; 1 fasc. 24^{cm},5 (présenté par M. G. Perrier).

Carte mondiale orthométrique à double projection, par Ém. Errera. Paris, Blondel La Rougery, 1943; 1 pl. 98^{cm},5 × 60^{cm},5 (présentée par M. G. Perrier).

Les Coléoptères. Formes, mœurs, rôle, par Renaud Paulian. Paris, Payot, 1943; 1 vol. 23^{cm} (présenté par M. L. Fage).

Tables annuelles de constantes et données numériques. 39. *Spectres d'absorption des liquides, solutions et solides*, par Magat et N. Maier. Paris, Hermann et Cie, 1943; 1 vol. 25^{cm}.

Que sais-je ? *Génétique et hérédité*, par Maurice Caullery. Paris, Presses Universitaires de France, 1943; 1 vol. 17^{cm},5.